

# LONG-CHAIN ALKYL-BASED RELEASING AGENT, ITS PRODUCTION, SEPARATOR, AND TACKY ADHESIVE SHEET SUBJECTED TO BACK RELEASING TREATMENT

**Publication number:** JP2000290610

**Publication date:** 2000-10-17

**Inventor:** YAMAMOTO MICHIHARU; MOROISHI YUTAKA;  
SUZUKI KIHACHI; SHINNO TAKUYA

**Applicant:** NITTO DENKO CORP

**Classification:**

- International: **B32B27/00; C08F220/18; C09J7/02; C09J201/00;  
C09K3/00; B32B27/00; C08F220/00; C09J7/02;  
C09J201/00; C09K3/00; (IPC1-7): C09J7/02;  
B32B27/00; C08F220/18; C09K3/00**

- European:

**Application number:** JP19990100502 19990407

**Priority number(s):** JP19990100502 19990407

**Report a data error here**

## Abstract of JP2000290610

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a process for the production of a long-chain alkyl-based releasing agent free from the problems of environmental hygiene, safety and workability (coating workability), having excellent peeling performance on tacky adhesive face and exhibiting high residual adhesive power of the tacky adhesive face after peeling. **SOLUTION:** The objective long-chain alkyl-based releasing agent is composed mainly of an acrylic copolymer produced by a living radical polymerization of a monomer mixture containing a monomer having long-chain alkyl group and expressed by formula 1A:  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{COOR}_2$  (R1 is hydrogen or methyl group; R2 is a 12-22C alkyl group) and a monomer having epoxy group and expressed by formula 2A:  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_3)\text{COOR}_4$  (R3 is hydrogen or methyl group; R4 is an alkyl group having epoxy group) in the presence of a transition metal and its ligand using a polymerization initiator.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-290610

(P2000-290610A)

(43) 公開日 平成12年10月17日 (2000.10.17)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

データベース\* (参考)

C 0 9 J 7/02

C 0 9 J 7/02

Z 4 F 1 0 0

B 3 2 B 27/00

B 3 2 B 27/00

M 4 J 0 0 4

C 0 8 F 220/18

C 0 8 F 220/18

4 J 1 0 0

C 0 9 K 3/00

C 0 9 K 3/00

R

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平11-100502

(22) 出願日

平成11年4月7日 (1999.4.7)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 山本 道治

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72) 発明者 諸石 裕

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(74) 代理人 100079153

弁理士 杉▲ぎ▼元 邦夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 長鎖アルキル系剥離剤とその製造方法ならびにセパレータおよび背面剥離処理された粘着シート類

(57) 【要約】

【課題】 環境衛生、安全性、作業性（塗工作業性）の問題がなく、かつ粘着面に対する剥離性能にすぐれ、しかも剥離後の粘着面の残留接着力の大きい長鎖アクリル系剥離剤の製造方法を提供する。

【解決手段】 式 (1A) ;  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) \text{COOR}^2$  (式中、 $\text{R}^1$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^2$  は炭素数12～22のアルキル基である) で表される長鎖アルキル基含有単量体と、式 (2A) ;  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^3) \text{COOR}^4$  (式中、 $\text{R}^3$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^4$  はエポキシ基を含有するアルキル基である) で表されるエポキシ基含有単量体とを含む単量体混合物を、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を用いて、リビングラジカル重合することにより、アクリル系共重合体を生成し、これを長鎖アルキル系剥離剤の主剤として使用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)； $-\text{[CH}_2-\text{C(R}^1\text{)COOR}^2\text{]}-$ （式中、 $\text{R}^1$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^2$  は炭素数12～22のアルキル基である）で表される長鎖アルキル基含有構造単位と、式(2)； $-\text{[CH}_2-\text{C(R}^3\text{)COOR}^4\text{]}-$ （式中、 $\text{R}^3$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^4$  はエポキシ基を含有するアルキル基である）で表されるエポキシ基含有構造単位とを有するアクリル系共重合体を主剤としたことを特徴とする長鎖アルキル系剥離剤。

【請求項2】 アクリル系共重合体は、式(1)で表される長鎖アルキル基含有構造単位と式(2)で表されるエポキシ基含有構造単位とはかに、式(3)； $-\text{[CH}_2-\text{C(R}^5\text{)CN]}-$ （式中、 $\text{R}^5$  は水素またはメチル基、 $\text{CN}$ はニトリル基である）で表されるニトリル基含有構造単位を有する請求項1に記載の長鎖アルキル系剥離剤。

【請求項3】 アクリル系共重合体は、式(2)で表されるエポキシ基含有構造単位を共重合体分子鎖の末端または末端近傍部に有する請求項1または2に記載の長鎖アルキル系剥離剤。

【請求項4】 アクリル系共重合体にオニウム塩系硬化触媒を配合してなる請求項1～3のいずれかに記載の長鎖アルキル系剥離剤。

【請求項5】 支持体上に請求項1～4のいずれかに記載の長鎖アルキル系剥離剤を硬化させてなる剥離層を有することを特徴とするセパレータ。

【請求項6】 基材の片面側に粘着層を有し、背面側に請求項1～4のいずれかに記載の長鎖アルキル系剥離剤を硬化させてなる剥離層を有することを特徴とする背面剥離処理された粘着シート類。

【請求項7】 式(1A)； $\text{CH}_2=\text{C(R}^1\text{)COOR}^2$ （式中、 $\text{R}^1$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^2$  は炭素数12～22のアルキル基である）で表される長鎖アルキル基含有単量体と、式(2A)； $\text{CH}_2=\text{C(R}^3\text{)COOR}^4$ （式中、 $\text{R}^3$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^4$  はエポキシ基を含有するアルキル基である）で表されるエポキシ基含有単量体と、必要により、式(3A)； $\text{CH}_2=\text{C(R}^5\text{)CN}$ （式中、 $\text{R}^5$  は水素またはメチル基、 $\text{CN}$ はニトリル基である）で表されるニトリル基含有単量体を含む単量体混合物を、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を用いて、リビングラジカル重合することにより、アクリル系共重合体を生成することを特徴とする長鎖アルキル系剥離剤の製造方法。

【請求項8】 遷移金属がCu、Ru、Fe、Rh、VまたはNiであり、その配位子がビビリジン誘導体、メルカプタン誘導体またはトリフルオレート誘導体である請求項7に記載の長鎖アルキル系剥離剤の製造方法。

【請求項9】 遷移金属と配位子の組み合わせが $\text{Cu}^{+1}$ -ビビリジン錯体である請求項8に記載の長鎖アルキル

系剥離剤の製造方法。

【請求項10】 重合開始剤が $\alpha$ -位にハロゲンを持つエステル系またはスチレン系誘導体である請求項7に記載の長鎖アルキル系剥離剤の製造方法。

【請求項11】 重合開始剤が分子内にエポキシ基を有する請求項10に記載の長鎖アルキル系剥離剤の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、長鎖アルキル基を有するアクリル系共重合体を主剤とした長鎖アルキル系剥離剤とその製造方法、ならびに支持体上に上記の長鎖アルキル系剥離剤を硬化させてなる剥離層を有するセパレータと、片面側に粘着層を有する基材の背面側に上記の長鎖アルキル系剥離剤を硬化させてなる剥離層を有する背面剥離処理された粘着シート類（シート、テープなど）に関する。

## 【0002】

【従来の技術】粘着シート類は、被着体に軽く圧着するだけで接着できるため、多くの分野で使用されている。このような粘着シート類は、通常、片面側に粘着層を有する基材の背面側に剥離層を設けて、使用時の巻き戻しなどを容易にしている。また、両面粘着シート類などでは、支持体上に剥離層を有するセパレータを使用して、粘着面の保護や使用時の巻き戻しなどを容易にしている。

【0003】このような背面剥離処理された粘着シート類やセパレータにおける剥離層は、主に、シリコーン系、長鎖アルキル系、ワックス系に分類され、用途に応じて、各々の材料が使い分けられている。このうち、長鎖アルキル系剥離剤は、シリコーン系剥離剤と比べて剥離抵抗が高いが、加熱によるシリコーン成分の飛散がなく、また極性基の導入など、合成の自由度が比較的高く、ポリマーの表面物性を調整できるので、ペイントブル（油性インク印字性）を付与できる利点があり、各種粘着シート類、たとえば、結束用テープ、ガムテープ、シリコーン成分を嫌う電子材料用テープなどに幅広く用いられている。

【0004】この長鎖アルキル系剥離剤は、長鎖アルキル基を有するアクリル系共重合体を主剤とし、粘度や均質性を確保するため、通常、有機溶剤を使用した塗布液として調製されているが、近年、環境衛生面や火災に対する安全性の点より、無溶剤または少量の溶剤で塗工できることが望まれている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の長鎖アルキル系剥離剤は、主剤であるアクリル系共重合体の分子量を高くすると、粘度が増大して塗工作業性などが悪化し、このため、大量の溶剤を使用して、溶液粘度を低下させる必要があった。一方、上記アクリル系共

重合体の分子量を低くすると、粘度を低下させることはできるものの、これより形成される剥離層にべとつきが生じ、粘着面に対する剥離性能が得られたとしても、剥離後の粘着面の残留接着力が大きく低下し、剥離剤としての本来の要求特性が欠落するという致命的な問題があった。

【0006】本発明は、上記の事情に照らし、環境衛生、安全性、作業性（塗作業性）の問題がなく、しかも粘着面に対する剥離性能にすぐれ、かつ剥離後の粘着面の残留接着力の大きい、剥離剤としての本来の要求特性を十分に満足する長鎖アクリル系剥離剤とその製造方法、またこの長鎖アクリル系剥離剤を用いたセパレータと背面剥離処理された粘着シート類を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するため、鋭意検討した結果、長鎖アルキル基含有単量体とエポキシ基含有単量体とを含む特定の単量体混合物を使用して、これらを、特定の活性化剤および重合開始剤を用いて、リビングラジカル重合させるようにすると、無溶剤または少量の溶剤の存在下で、塗可能な粘度を示す分子内にエポキシ基を持つアクリル系共重合体を製造でき、これを上記エポキシ基を利用して架橋し硬化させることにより、大量の溶剤を用いなく、環境衛生、安全性、作業性（塗作業性）などの問題を本質的に回避できるとともに、粘着面に対する剥離性能にすぐれ、かつ剥離後の粘着面の残留接着力の大きい、剥離剤としての本来の要求特性を十分に満足する剥離層を形成できるものであることを知り、本発明を完成するに至ったものである。

【0008】すなわち、本発明は、式（1）： $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2-$ （式中、 $\text{R}^1$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^2$  は炭素数12～22のアルキル基である）で表される長鎖アルキル基含有構造単位と、式（2）： $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^3)\text{COOR}^4-$ （式中、 $\text{R}^3$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^4$  はエポキシ基を含有するアルキル基である）で表されるエポキシ基含有構造単位とを有するアクリル系共重合体を主剤としたことを特徴とする長鎖アルキル系剥離剤（請求項1～4）に係るものである。また、本発明は、支持体上に上記構成の長鎖アルキル系剥離剤を硬化させてなる剥離層を有することを特徴とするセパレータ（請求項5）、また、基材の片面側に粘着層を有し、背面側に上記構成の長鎖アルキル系剥離剤を硬化させてなる剥離層を有することを特徴とする背面剥離処理された粘着シート類（請求項6）に係るものである。

【0009】さらに、本発明は、上記構成の長鎖アルキル系剥離剤の製法として、式（1A）： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$ （式中、 $\text{R}^1$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^2$  は炭素数12～22のアルキル基である）で表

される長鎖アルキル基含有単量体と、式（2A）： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{COOR}^4$ （式中、 $\text{R}^3$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^4$  はエポキシ基を含有するアルキル基である）で表されるエポキシ基含有単量体と、必要により、式（3A）： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)\text{CN}$ （式中、 $\text{R}^5$  は水素またはメチル基、 $\text{CN}$ はニトリル基である）で表されるニトリル基含有単量体を含む単量体混合物を、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を用いて、リビングラジカル重合することにより、アクリル系共重合体を生成することを特徴とする長鎖アルキル系剥離剤の製造方法（請求項7～11）に係るものである。

【0010】

【発明の実施の形態】リビングラジカル重合法に関しては、たとえば、（1）Pattenらによる報告、“Radical Polymerization Yielding Polymers with  $M_w/M_n \sim 1.05$  by Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization” Polymer Preprinted, pp 575-6, No37 (March 1996)、（2）Matyjaszewskiらによる報告、“Controlled/Living Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process” Macromolecules 1995, 28, 7901-10 (October 15, 1995)、（3）同著 PCT/US96/03302, International Publication No. WO96/30421 (October 3, 1996)、（4）M. Sawamotoらの報告、“Ruthenium-mediated Living Radical polymerization of Methyl Methacrylate” Macromolecules, 1996, 29, 1070. などが知られている。

【0011】本発明者らは、このようなリビングラジカル重合法に着目し、活性化剤としてとくに遷移金属とその配位子を使用し、これらの存在下、重合開始剤を用いて、長鎖アルキル基含有単量体とエポキシ基含有単量体とを含む単量体混合物を、リビングラジカル重合させることにより、上記単量体混合物の共重合体からなる、分子内に剥離性能を付与するための長鎖アルキル基とともにエポキシ基を有するアクリル系共重合体を容易に生成できることを見出した。

【0012】遷移金属としては、Cu、Ru、Fe、Rh、VまたはNiがあり、通常、これら金属のハロゲン化物（塩化物、臭化物など）の中から、用いられる。また、配位子は、遷移金属を中心にして配位して錯体を形成するものであつて、ビビリジン誘導体、メルカプタン誘導体、トリフルオレート誘導体などが好ましく用いられる。遷移金属とその配位子の組み合わせの中でも、 $\text{Cu}^{+1}$ -ビビリジン錯体が、重合の安定性や重合速度の面で、最も好ましい。

【0013】重合開始剤としては、 $\alpha$ -位にハロゲンを含有するエステル系またはスチレン系誘導体が好ましく、とくに2-ブロモ（またはクロロ）プロピオン酸誘導体、塩化（または臭化）1-フエニル誘導体などが好ましく用いられる。具体的には、2-ブロモ（またはクロ

ロ) プロピオン酸メチル、2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸エチル、2-ブロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ブロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸エチル、塩化(または臭化)1-フエニルエチル、エチレンビス(2-ブロモ-2-メチルプロピオネート)などを挙げることができる。

【0014】本発明に使用する単量体混合物は、長鎖アルキル基含有単量体を主成分とし、これにエポキシ基含有単量体を含ませてなるものであり、必要により、ニトリル基含有単量体を含ませるようにしてもよく、さらに必要により、上記以外の改質用単量体として、アルキル基の炭素数が12未満である(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸のモノまたはジエステル、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、(メタ)アクリロイルモルホリンなどの公知の各種の単量体を含ませることができる。

【0015】長鎖アルキル基含有単量体は、式(1A)； $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$  (式中、 $\text{R}^1$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^2$  は炭素数12~22のアルキル基である)で表される長鎖アルキル基を持つ(メタ)アクリル酸アルキルエステルで、たとえば、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ミリスチル、(メタ)アクリル酸パルミチル、(メタ)アクリル酸ステアシルなどがある。使用量は、単量体混合物中、30重量%以上、通常は50~99.99重量%、好ましくは60~99.9重量%であるのがよく、少なすぎると剥離性能が悪くなる。

【0016】エポキシ基含有単量体は、式(2A)； $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{COOR}^4$  (式中、 $\text{R}^3$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^4$  はエポキシ基を含有するアルキル基である)で表されるエポキシ基を持つ(メタ)アクリル酸アルキルエステルである。具体的には、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、6-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートなどがある。使用量としては、単量体混合物中、40~0.01重量%、好ましくは4~0.1重量%であるのがよく、少なすぎると架橋硬化後の皮膜形成能に劣り、多すぎると剥離性能と剥離後の粘着面の残留接着力とのバランスをとりにくい。

【0017】ニトリル基含有単量体は、式(3A)； $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)\text{CN}$  (式中、 $\text{R}^5$  は水素またはメチル基、CNはニトリル基である)で表される単量体、すなわち、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルである。この単量体を使用すると、得られるアクリル系共重合体の凝集性が増大するためか、長鎖アルキル系剥離剤

の耐熱性を向上できる。使用量は、前記したこれ以外の改質用単量体との合計量が、単量体混合物中、70重量%未満、好ましくは40重量%以下となるようにするのがよい。多すぎると剥離性能と剥離後の粘着面の残留接着力とのバランスをとりにくかつたり、架橋硬化後の皮膜形成能に問題を生じやすい。

【0018】リビングラジカル重合において、重合開始剤としては、上記の単量体混合物に対して、通常0.01~10モル%、好ましくは0.1~2モル%の割合で用いられる。また、遷移金属の使用量は、ハロゲン化物などの形態として、上記の重合開始剤1モルに対して、通常0.01~3モル、好ましくは0.1~1モルの割合で用いられる。さらに、その配位子は、上記の遷移金属(ハロゲン化物などの形態)1モルに対して、通常1~5モル、好ましくは2~3モルの割合で用いられる。重合開始剤と活性化剤とをこのような割合で使用すると、リビングラジカル重合の反応性、生成ポリマーの分子量などに好結果が得られる。

【0019】このようなリビングラジカル重合は、無溶剤でも進行させることができるし、酢酸ブチル、トルエン、キシレンなどの溶剤の存在下で進行させてもよい。溶剤を用いる場合、重合速度の低下を防ぐため、重合終了後の溶剤濃度が50重量%以下となる少量の使用量とするのがよい。無溶剤または少量の溶剤量とすることで、環境衛生や安全性などの面で好結果が得られる。また、重合条件は、重合速度や触媒の失活の点より、70~130℃の重合温度で、最終的な分子量や重合温度にも依存するが、約1~100時間の重合時間とすればよい。

【0020】本発明において、上記のリビングラジカル重合にて得られるアクリル系共重合体は、前記の式(1A)で表される長鎖アルキル基含有単量体由来する式(1)； $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2-$  (式中、 $\text{R}^1$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^2$  は炭素数12~22のアルキル基である)で表される長鎖アルキル基含有構造単位と、前記の式(2A)で表されるエポキシ基含有単量体由来する式(2)； $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^3)\text{COOR}^4-$  (式中、 $\text{R}^3$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^4$  はエポキシ基を含有するアルキル基である)で表されるエポキシ基含有構造単位とを必須成分として有してなり、必要により、前記の式(3A)で表されるニトリル基含有単量体由来する式(3)； $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^5)\text{CN}-$  (式中、 $\text{R}^5$  は水素またはメチル基、CNはニトリル基である)で表されるニトリル基含有構造単位を有し、さらに、上記以外の改質用単量体を使用したものでは、これら単量体由来する構造単位を有するものである。

【0021】このようなアクリル系共重合体として、とくに好適なものは、上記の式(2)で表されるエポキシ基含有構造単位を共重合体分子鎖の末端または末端近傍

部に有するものである。すなわち、前記の式(2A)で表されるエポキシ基含有単量体の使用により、この単量体の添加時点に応じて共重合体分子鎖の任意位置に上記のエポキシ基含有構造単位を導入できるが、とくに、上記の単量体を重合後期に添加する、つまり重合転化率が80重量%以上に達した時点で添加すると、共重合体分子鎖の停止末端またはその近傍部に上記のエポキシ基含有構造単位を導入でき、本発明に好適なアクリル系共重合体を得ることができる。

【0022】また、上記のリビングラジカル重合に際して、分子内にエポキシ基を有する重合開始剤を使用すると、共重合体分子鎖の開始末端に上記のエポキシ基を導入させることができるので、望ましい。とくに、前記の式(2A)で表されるエポキシ基含有単量体を重合後期に添加して、共重合体分子鎖の停止末端またはその近傍部に上記のエポキシ基含有構造単位を導入する一方、分子内にエポキシ基を有する重合開始剤を用いて、共重合体分子鎖の開始末端にエポキシ基を導入すると、2個のエポキシ基が共重合体分子鎖にテレケリソク的に導入されることになる。このようなアクリル系共重合体によると、これを架橋し硬化させたときに、共重合体分子鎖がより直線状に延長され、架橋間距離のばらつきの小さい均一な架橋ポリマーを生成させ、これが剥離性能と剥離後の粘着面の残留接着力とのバランス特性に非常に好結果を与えるため、望ましい。

【0023】上記の分子内にエポキシ基を有する重合開始剤としては、 $\alpha$ -位にハロゲンを含有するエステル系またはスチレン系誘導体であつて、その分子内にエポキシ基を有するもので、リビングラジカル重合の進行を阻害するものでない限り、使用することができる。具体的には、2-ブromo(またはクロロ)プロピオン酸グリシジル、2-ブromo(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸グリシジル、2-ブromo(またはクロロ)プロピオン酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル、2-ブromo(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチルなどが挙げられる。これらの分子内にエポキシ基を有する重合開始剤は、分子内にエポキシ基を有しない前記の重合開始剤と併用してもよく、この場合、両者の合計量が前記範囲となるようにすればよい。

【0024】本発明において、このようなアクリル系共重合体は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)によりポリスチレン換算にて求められる数平均分子量が、通常5,000~500,000、好適には5,000~100,000の範囲にあり、無溶剤もしくは少量の溶剤量で塗工可能な粘度を示すことから、塗工作業性などになんら支障をきたすことはない。

【0025】なお、上記のアクリル系共重合体の数平均分子量( $M_n$ )は、重合開始剤と単量体混合物のモル比から、 $M_n$ (計算値) =  $\Sigma$ (総和)〔各単量体体の分子

量 $\times$ (各単量体のモル比) / (重合開始剤のモル比)〕として、求められるものである。したがって、理論的には、上記各原料成分の仕込み比率を調整することで、数平均分子量を任意に制御することが可能である。

【0026】本発明の長鎖アルキル系剥離剤は、上記のような分子鎖中の好ましくは分子鎖末端にエポキシ基を有するアクリル系共重合体を主剤とし、上記のエポキシ基を利用して架橋し硬化させることにより、粘着シート類の粘着面に対してすぐれた剥離性能を発揮させることができる。ここで、上記の硬化は、150℃以上の温度に加熱して行つてもよいが、好ましくはオニウム塩系硬化触媒を配合し、紫外線を照射して行うのがよい。その際、エポキシ基含有化合物や水酸基含有化合物を配合して、硬化反応を促進または制御することもできる。

【0027】オニウム塩系硬化触媒は、 $ArN_2^+ Q^-$ 、 $Y_3 S^+ Q^-$  または  $Y_2 I^+ Q^-$ 〔式中、 $Ar$ はビス(ドデシルフェニル)基などのアリール基、 $Y$ はアルキル基もしくは上記同様のアリール基、 $Q^-$ は $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $SbCl_6^-$ 、 $HSO_4^-$ 、 $Cl$ などの非塩基性かつ求核性の陰イオンである〕で表されるジアゾニウム塩、スルホニウム塩またはヨードニウム塩などが用いられる。配合量は、主剤であるアクリル系共重合体100重量部に対し、0.01~20重量部、好ましくは0.1~5重量部とするのがよい。過少では硬化性に乏しく、過多となると剥離特性が阻害されるおそれがある。

【0028】エポキシ基含有化合物は、分子内に1個または2個以上のエポキシ基を有する化合物であつて、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキサジジオキサイド、リモネンジジオキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペートなどが挙げられる。水酸基含有化合物は、分子内に2個以上の水酸基を有する化合物であつて、2-エチル-1,3-ヘキサジオールなどが挙げられる。

【0029】本発明の長鎖アルキル系剥離剤を使用する際は、被処理体上にロールコート、キスコート、スロットダイコート、スクイズコートなどの適宜の塗工手段にて、上記剥離剤を0.01~10g/m<sup>2</sup>、好ましくは0.5~5g/m<sup>2</sup>の割合で塗工し、これを必要により乾燥したのち、硬化処理して、剥離層を形成すればよい。硬化処理方式には、既述のとおり、加熱方式と紫外線照射方式とがあるが、紫外線照射方式は、省エネルギー性、効率性、被処理体に耐熱性が要求されない(つまり、適用対象の非制約性)などの点より、好ましい。紫外線照射方式では、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプなどの適宜の紫外線源が用いられる。照射量はとくに限定されないが、通常は50mJ~

5 J/cm<sup>2</sup> とするのがよい。その際、必要により、短波長側の紫外線をカットするフィルタやポリエステルシートを用いるようにしてもよい。

【0030】本発明のセパレータは、支持体として、紙、プラスチックラミネート紙、布、プラスチックラミネート布、プラスチックフィルム、金属箔、発泡体などを使用し、この支持体の片面または両面に、本発明の長鎖アルキル系剥離剤を上記のように塗工し硬化処理して、剥離層を設けるようにしたものである。

【0031】また、本発明の背面剥離処理された粘着シート類は、基材として、上記セパレータの支持体と同様のものを使用し、この基材の片面側に、アクリル系粘着剤、天然ゴムや合成ゴム系粘着剤などの公知の各種粘着剤からなる粘着層を所望厚さに設けるとともに、その背面側に、本発明の長鎖アルキル系剥離剤を上記のように塗工し硬化処理して、剥離層を設けるようにしたものである。

【0032】このようなセパレータおよび背面剥離処理された粘着シート類は、剥離層にべとつきがみられず、粘着面に対する剥離性能にすぐれ、しかも剥離後の粘着面の残留接着力が大きく、剥離層本来の要求特性を十分に発揮する。

【0033】

【実施例】以下に、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。なお、実施例で用いたアクリル系共重合体(1)～(11)と、比較例で用いたアクリル系重合体(12)、(13)は、それぞれ、下記の製造例1～11と比較製造例1、2により、製造したものである。また、下記の製造例1～11において、重合開始剤である、2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(以下、単に2-MPEという)、2-ブロモプロピオン酸3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(以下、単に2-HPEという)、エチレンビス(2-ブロモ-2-メチルプロピオネート)(以下、単にEBMPという)は、それぞれ、下記の方法で合成したものである。

【0034】<2-MPEの合成>3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアルコール41.7 g(326ミリモル)、トリエチルアミン50 ml(359ミリモル)、ピリジン10 ml(124ミリモル)およびアセトン350 mlを反応容器に入れ、これにアセトン150 mlと2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸ブロミド40.3 ml(326ミリモル)との混合物を、発熱反応を抑えるために、氷浴で冷却しながら、添加した。終夜反応させたのち、析出物をろ去し、これからアセトンを減圧留去して、粗生成物を得た。この粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー法(展開溶剤:アセトン/ヘキサン=2/1混合溶剤)で精製し、目的物である2-MPEを得た。この2-MPEの収量は34 g(収率38重量%)であった。

【0035】<2-HPEの合成>2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸ブロミドの代わりに、2-ブロモプロピオン酸ブロミドを用いた以外は、上記の2-MPEの合成と同様の操作により、2-HPEを合成した。

【0036】<EBMPの合成>無水エチレングリコール12 ml(215ミリモル)とピリジン10 ml(100ミリモル)を反応容器に入れ、これにアセトン350 mlと2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸ブロミド75 g(326ミリモル)を、発熱反応を抑えるために、氷浴で冷却しながら、添加した。終夜反応させたのち、析出物をろ去し、これに酢酸エチル1リットルと飽和食塩水500 mlとを加え、よく振とうした。しばらく静置後、上層の酢酸エチル層を希塩酸で2回、飽和食塩水500 mlで3回洗浄したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを除去したのち、酢酸エチルを減圧留去し、粗生成物を得た。この粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー法(展開溶剤:酢酸エチル/ヘキサン=1:1混合溶剤)で精製し、目的物であるEBMPを得た。このEBMPの収量は52 g(収率67重量%)であった。

【0037】製造例1

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、オクタデシルアクリレート25 g(77ミリモル)を入れ、これに2, 2'-ビピリジン3 g(19.2ミリモル)を加えて、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅920 mg(6.4ミリモル)を加え、反応系を90℃に加熱し、重合開始剤として酢酸ブチル2 mlに希釈したEBMPを1.15 g(3.2ミリモル)加えて重合を開始し、窒素気流下、90℃で4時間重合した。重合率〔ガスクロマトグラフィーを用いて、重合開始時の2, 2'-ビピリジンに対するオクタデシルアクリレートの面積比率(転化率S<sub>o</sub>)を算出し、重合中の上記面積比率(転化率S<sub>t</sub>)を求めて、1-(転化率S<sub>t</sub>)/(転化率S<sub>o</sub>)で定義される割合〕が80%以上であることを確認したのち、これに3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート4.6 g(25ミリモル)をラバーセプタムから添加し、これをさらに12時間加熱した。得られた重合物をトルエンに20重量%程度に希釈して、触媒をろ去し、このトルエン溶液を冷アセトン1リットルに加え、白色沈殿物を得た。最後に、この再沈殿物を乾燥して、アクリル系共重合体(1)を製造した。

【0038】製造例2

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、オクタデシルメタクリレート25 g(74ミリモル)を入れ、これに2, 2'-ビピリジン1.5 g(9.6ミリモル)を加えて、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅458 mg(3.2ミリモル)を加え、反応系を90℃に加熱し、重合開始剤として酢酸ブチル2 mlに希釈した2-MP

Eを885mg(3.2ミリモル)加えて重合を開始し、窒素気流下、90℃で2時間重合した。重合率が80%以上であることを確認したのち、これに3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート1.2g(6.4ミリモル)をラバーセプタムから添加し、これをさらに6時間加熱した。以下、製造例1と同様にして、アクリル系共重合体(2)を製造した。

#### 【0039】製造例3

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、オクタデシルアクリレート25g(77ミリモル)とアクリロニトリル5g(94ミリモル)を入れ、これに2,2'-ビビリジン3g(19.2ミリモル)を加えて、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅920mg(6.4ミリモル)を加え、反応系を90℃に加熱し、重合開始剤として酢酸ブチル2mlに希釈したEBMPを1.15g(3.2ミリモル)加えて重合を開始し、窒素気流下、90℃で4時間重合した。重合率が80%以上であることを確認したのち、これに3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート4.6g(25ミリモル)をラ

バーセプタムから添加し、これをさらに6時間加熱した。以下、製造例1と同様にして、アクリル系共重合体(3)を製造した。

#### 【0040】製造例4～9

単量体混合物の種類と量、重合開始剤の種類と量を、表1のように変更した以外は、製造例1と同様の手法により、アクリル系共重合体(4)～(9)を製造した。各重合に際して、臭化銅の使用量は重合開始剤と同モル量とし、2,2'-ビビリジンはその3倍モル量使用した。【0041】なお、表1において、「ODA」はオクタデシルアクリレート、「ODM」はオクタデシルメタクリレート、「DDA」はドデシルアクリレート、「3,4-ECHMA」は3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、「3,4-ECHMMA」は3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートである。また、表1に記載される( )内の数値は、各原料成分のモル数(ミリモル)を示したものである。さらに、表1には、製造例1～3の使用原料などについても、参考のために、併記した。

#### 【0042】

表1

	長鎖アルキル 基含有単量体 (ミリモル)	エポキシ基含有 単量体 (ミリモル)	アクリロニ トリル (ミ リモル)	重合開始剤 (ミリモル)
製造例1	ODA (77)	3,4-ECHMA (25)	—	EBMP (3.2)
製造例2	ODM (74)	3,4-ECHMMA (6.4)	—	2-MPE (3.2)
製造例3	ODA (77)	3,4-ECHMA (25)	94	EBMP (3.2)
製造例4	ODA (77)	3,4-ECHMMA (6.4)	—	2-MPE (3.2)
製造例5	ODA (77)	3,4-ECHMMA (6.4)	94	2-MPE (3.2)
製造例6	ODA (77)	3,4-ECHMA (13)	—	EBMP (1.6)
製造例7	ODA (77)	3,4-ECHMMA (6.4)	—	2-HPE (3.2)
製造例8	ODA (77)	3,4-ECHMA (25)	188	EBMP (3.2)
製造例9	DDA (104)	3,4-ECHMA (25)	—	EBMP (3.2)

#### 【0043】製造例10

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、オクタデシルアクリレート25g(77ミリモル)、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート4.6g(25ミリモル)およびアクリロニトリル5g(94ミリモル)を入れ、これに2,2'-ビビリジン3g(19.2ミリモル)を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅920mg(6.4ミリモル)を加え、反応系を90℃に加熱し、重合開始剤としてEBMPを1.15g(3.2ミリモル)加えて重合を開始し、酢酸ブチル2mlを加えて、窒素気流下、90℃で12時間重合した。以下、製造例1と同様にして、アクリル系共重合体(10)を製造した。

#### 【0044】製造例11

オクタデシルアクリレートに代えてオクタデシルメタクリレート25g(74ミリモル)を、重合開始剤としてEBMPに代えて2-MPE885mg(3.2ミリモル)を、それぞれ用いた以外は、製造例10と同様にして、アクリル系共重合体(11)を製造した。

【0045】上記の製造例1～11で得たアクリル系共重合体(1)～(11)について、数平均分子量〔Mn〕、重量平均分子量〔Mw〕およびポリマー分散度〔Mw/Mn〕を測定した。結果は、表2に示されるとおりであった。なお、分子量の測定は、本文中に記載したGPC法により、行つたものである。

#### 【0046】



表2

		Mn ( $\times 1,000$ )	Mw ( $\times 1,000$ )	Mw/Mn
製造例1	アクリル系共重合体 (1)	9. 2	12. 3	1. 34
製造例2	アクリル系共重合体 (2)	8. 4	13. 9	1. 66
製造例3	アクリル系共重合体 (3)	10. 1	14. 1	1. 40
製造例4	アクリル系共重合体 (4)	8. 0	13. 9	1. 74
製造例5	アクリル系共重合体 (5)	12. 2	18. 1	1. 48
製造例6	アクリル系共重合体 (6)	18. 2	32. 4	1. 78
製造例7	アクリル系共重合体 (7)	9. 9	15. 1	1. 53
製造例8	アクリル系共重合体 (8)	12. 4	18. 6	1. 50
製造例9	アクリル系共重合体 (9)	11. 2	16. 5	1. 47
製造例10	アクリル系共重合体 (10)	11. 3	15. 6	1. 38
製造例11	アクリル系共重合体 (11)	9. 7	14. 8	1. 53

## 【0047】比較製造例1

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管を備えた3つ口フラスコに、オクタデシルメタクリレート25g (74ミリモル) とトルエン100mlを入れ、これにアゾイソブチロニトリル0.1gを加え、反応系を60℃で5時間加熱して重合した。重合後、トルエンを留去し、減圧加熱 (60℃) して、油状のアクリル系重合体(12)を得た。このアクリル系重合体(12)は、数平均分子量〔Mn〕が $60.8 \times 1,000$ 、重量平均分子量〔Mw〕が $122.3 \times 1,000$ であつて、ポリマー分散度〔Mw/Mn〕が2.01であつた。

## 【0048】比較製造例2

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管を備えた3つ口フラスコに、オクタデシルメタクリレート25g (74ミリモル)、2-メルカプトエタノール0.1g (1.3ミリモル) およびトルエン100mlを入れ、これにアゾイソブチロニトリル0.1gを加え、反応系を60℃で6時間加熱して重合した。重合後、トルエンを留去し、減圧加熱 (60℃) して、油状のアクリル系重合体(13)を得た。このアクリル系重合体(13)は、数平均分子量〔Mn〕が $8.8 \times 1,000$ 、重量平均分子量〔Mw〕が $16.3 \times 1,000$ であつて、ポリマー分散度〔Mw/Mn〕が1.85であつた。

## 【0049】実施例1

アクリル系共重合体 (1) 10gをトルエン10mlで希釈し、これに東芝シリコーン (株) 製の「UV-9380C」(ヨードニウム塩系硬化触媒) 0.3gを添加し、攪拌して、長鎖アルキル系剥離剤溶液を調製した。つぎに、この長鎖アルキル系剥離剤溶液を、アプリケーションタを用いて、厚さが27 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルムの上に1g/m<sup>2</sup>の塗工量となるように塗工し、120℃で3分間加熱乾燥してトルエンを除去したのち、高圧水銀ランプを設置した紫外線照射装置を用いて、剥離剤塗工面を100mJの照射条件で硬化処理して、剥離層を形成し、セパレータを作製した。

## 【0050】実施例2～15

アクリル系共重合体とオニウム塩系硬化触媒の種類を、表3のように変更し (両成分の使用量は変更なし)、他は実施例1と同様にして、14種の長鎖アルキル系剥離剤溶液を調製した。また、この各長鎖アルキル系剥離剤溶液を用いて、紫外線照射量を表3のように設定した以外は、実施例1と同様にして、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に剥離層を形成し、セパレータを作製した。なお、表3において、オニウム塩系硬化触媒である「TASHFP」は、トリアリールスルフォニウムヘキサフルオロフオスフェートを意味する。

## 【0051】

表3

	アクリル系共重合体	オニウム塩系硬化触媒	紫外線照射量
実施例1	アクリル系共重合体 (1)	UV-9380C	100mJ
実施例2	アクリル系共重合体 (1)	UV-9380C	520mJ
実施例3	アクリル系共重合体 (1)	UV-9380C	1J
実施例4	アクリル系共重合体 (1)	TASHFP	520mJ
実施例5	アクリル系共重合体 (2)	UV-9380C	520mJ
実施例6	アクリル系共重合体 (2)	TASHFP	520mJ
実施例7	アクリル系共重合体 (3)	UV-9380C	520mJ
実施例8	アクリル系共重合体 (4)	UV-9380C	520mJ
実施例9	アクリル系共重合体 (5)	UV-9380C	520mJ
実施例10	アクリル系共重合体 (6)	UV-9380C	520mJ
実施例11	アクリル系共重合体 (7)	UV-9380C	520mJ
実施例12	アクリル系共重合体 (8)	UV-9380C	520mJ
実施例13	アクリル系共重合体 (9)	UV-9380C	520mJ
実施例14	アクリル系共重合体 (10)	UV-9380C	520mJ
実施例15	アクリル系共重合体 (11)	UV-9380C	520mJ

## 【0052】比較例1

アクリル系重合体(12) 10gをトルエン10mlで希釈し、これをそのまま、つまりヨードニウム塩系硬化触媒を添加しないで、長鎖アルキル系剥離剤溶液とした。この長鎖アルキル系剥離剤溶液を用い、高圧水銀ランプによる紫外線照射を行わなかった以外は、実施例1と同様にして、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に剥離層を形成し、セパレータを作製した。

## 【0053】比較例2

アクリル系重合体(12)に代えて、アクリル系重合体(13) 10gを使用した以外は、比較例1と同様にして、長鎖アルキル系剥離剤溶液を調製した。また、この長鎖アルキル系剥離剤溶液を用いて、比較例1と同様にして、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に剥離層を形成し、セパレータを作製した。

【0054】上記の実施例1～15および比較例1、2で作製した各セパレータについて、下記の方法により、硬化性試験、粘着面に対する剥離性試験および剥離後の残留接着力試験(粘着面の非汚染性試験)を行った。また、上記各セパレータの作製に使用した各長鎖アルキル系剥離剤溶液について、その溶液粘度を測定した。これらの結果は、表4に示されるとおりであった。

【0055】<硬化性試験>粘着面に適用するセパレータは、その剥離層にべとつきがない方が望ましい。この観点より、上記の剥離層にべとつきがないものを○、べとつきが少しあるものを△、べとつきがあるものを×、と評価した。

【0056】<粘着面に対する剥離性試験>セパレータを幅40mm、長さ80mmに切断し、これに幅19mmの市販粘着テープ〔日東電工(株)製の「ポリエステルテープNo. 31B」〕を重さ2Kgのゴムローラを1往復させて圧着したのち、粘着テープ上に約70g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけた状態で、室温で48時間放置した。その後、荷重を解き、引張り試験機により、室温で300mm/分の速度で粘着テープを180°剥離し、その剥離に要する力(2個の試料の平均値)を測定した。この測定値が大きすぎると、粘着テープの巻き戻し力が大きくなり、巻き戻し作業性が悪くなり、また逆に、上記測定値が小さくなりすぎても、巻き戻し作業性が悪くなる。

【0057】<剥離後の残留接着力試験>ステンレス(SUS-304)板を耐水研磨紙(280番)で十分に研磨し、洗浄した。この研磨洗浄面に、上記の剥離性試験を行ったのちの粘着テープを、重さ2Kgのゴムローラを1往復させて圧着した。室温で30分間放置したのち、300mm/分の速度で180°剥離し、その剥離に要する力(3個の試料の平均値)を測定し、これを接着力Srとした。また、これとは別に、上記の剥離性試験を行う前の粘着テープ、つまり市販粘着テープをそのまま使用して、上記同様にして、接着力Soを測定した。これらの測定値より、剥離後の粘着面の残留接着力を、 $\{Sr/So\} \times 100(\%)$ として、求めた。この値が大きいくほど、残留接着力が大で粘着面の非汚染性がないことを示している。

## 【0058】

表 4

	剥離剤溶液の粘度 (センチポイズ)	硬化性試験	剥離性試験 (g/19mm幅)	残留接着力試験 (%)
実施例 1	250	△	29	86
実施例 2	250	○	51	99
実施例 3	250	○	75	90
実施例 4	250	○	42	99
実施例 5	320	○	73	98
実施例 6	320	○	89	97
実施例 7	410	○	63	99
実施例 8	220	○	90	97
実施例 9	430	○	95	98
実施例 10	500	○	98	99
実施例 11	330	○	85	96
実施例 12	380	○	87	98
実施例 13	480	○	76	97
実施例 14	370	○	61	96
実施例 1b	420	○	77	97
比較例 1	13, 200	○	124	89
比較例 2	620	×	21	12

【0059】上記の表4の結果から明らかなように、実施例1～15の長鎖アルキル系剥離剤は、溶液粘度が低くて塗作業性にすぐれ、これより形成される剥離層にはべとつきがなく、粘着面に対する剥離性能と剥離後の粘着面の残留接着力をともに満足するセパレータが得られるものであることがわかる。

【0060】これに対して、従来の溶液重合法によるアクリル系重合体を使用した長鎖アルキル系剥離剤は、上記重合体の分子量を高くすると（比較例1）、溶液粘度が高くなって塗工困難となり、また上記重合体の分子量を低くすると（比較例2）、剥離層にべとつきがみられ、粘着面に対する剥離性能と剥離後の粘着面の残留接着力をともに満足するセパレータを得ることが難しい。

【0061】

【発明の効果】以上のように、本発明では、長鎖アルキル基含有単量体とエポキシ基含有単量体とを含む単量体混合物を、無溶剤または少量の溶剤を用いてリビングラジカル重合させることにより、塗工可能な粘度を示す分子内にエポキシ基を持つアクリル系共重合体を合成し、これを上記エポキシ基を利用して架橋し硬化させるようにしたことにより、環境衛生、安全性、作業性（塗作業性）などの問題を回避できるとともに、粘着面に対する剥離性能にすぐれ、かつ剥離後の粘着面の残留接着力の大きい、剥離剤としての本来の要求特性を十分に満足する長鎖アクリル系剥離剤とその製造方法、さらにこの長鎖アクリル系剥離剤を用いたセパレータと背面剥離処理された粘着シート類を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 喜八

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72)発明者 新野 卓哉

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AK25A AK27A AK42 AK53A  
AL01A AT00B BA02 BA03  
BA10A BA10C CA02A EH46  
EJ05A EJ08A EJ54 JK06  
JL05 JL06 JL11 JL13C  
JL14A  
4J004 AA04 AA05 AA10 AB01 CA01  
CA02 CA08 CB01 CB02 CB04  
CC02 CC03 CC05 CD06 DB03  
EA01 GA01  
4J100 AL05P AL10Q AM02R BC54Q  
CA04 CA05 CA23 CA31 FA02  
FA03 HA53 HC42 HC69 HC75  
JA05